

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号
特表2000-516666
(P2000-516666A)

(43) 公表日 平成12年12月12日 (2000. 12. 12)

(51) Int.Cl.
C 2 3 C 28/00

識別記号

F I
C 2 3 C 28/00

テ-マ-ト* (参考)
B

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平10-524046
 (86) (22) 出願日 平成9年11月19日 (1997. 11. 19)
 (85) 翻訳文提出日 平成10年7月21日 (1998. 7. 21)
 (86) 国際出願番号 PCT/AT97/00251
 (87) 国際公開番号 WO98/23790
 (87) 国際公開日 平成10年6月4日 (1998. 6. 4)
 (31) 優先権主張番号 GM687/96
 (32) 優先日 平成8年11月22日 (1996. 11. 22)
 (33) 優先権主張国 オーストリア (AT)
 (81) 指定国 EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, L U, MC, NL, PT, SE), JP, US

(71) 出願人 ブランゼー アクチエンゲゼルシャフト
 オーストリア国 アー6600 ロイッテ
 (72) 発明者 パルピスト、ローラント
 オーストリア国 アー6600 ウェングレ
 キルヒマイルシュトラッセ 3
 (72) 発明者 クナーブル、ウォルフラム
 オーストリア国 アー6600 ロイッテ
 ケーク 44
 (72) 発明者 マルチンツ、ハンス-ペーター
 オーストリア国 アー6600 ヘーフエン
 ホーフヴェーク 27
 (74) 代理人 弁理士 山口 廉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高融点金属用酸化保護層

(57) 【要約】

本発明は高融点金属からなる基体及びシリサイド又はアルミナイドからなる酸化保護層に関する。本発明では基体と酸過保護層との間に反応遮断層を配置し、酸化保護層に全量で2~35原子%のモリブデン、ニオブ、タンタル及びハフニウムの群からの単数又は複数の金属を配合する。

6214474

【特許請求の範囲】

1. クロム、モリブデン、タングステン、タンタル、ニオブの群及びそれらの合金又は複合材料から成る高融点金属から成る基体とシリサイド又はアルミナイドの酸化保護層から成る素材において、基体と酸化保護層との間に反応遮断層が配設されており、酸化保護層に全量で2～35原子%の量のモリブデン、ニオブ、タンタル及びハフニウムの群からの単数又は複数の金属が配合されることを特徴とする耐熱金属用酸化保護層。
2. 酸化保護層に全量で15～25原子%のモリブデン、ニオブ、タンタル及びハフニウムの群からの単数又は複数の金属が配合されていることを特徴とする請求項1記載の素材。
3. 基体がタンタル又はニオブもしくはそれらの合金又は複合材料から成り、酸化保護層に15～25原子%のモリブデンが配合されていることを特徴とする請求項1記載の素材。
4. 反応遮断層が酸化物層であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1つに記載の素材。
5. 酸化物層が酸化ジルコニウム層又は酸化ハフニウム層であることを特徴とする請求項4記載の素材。
6. 反応遮断層が40～60 μ mの層厚を有することを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1つに記載の素材。
7. 反応遮断層が常圧プラズマジェットにより施されることを特徴とする請求項6記載の素材。

【発明の詳細な説明】

高融点金属用酸化保護層

本発明はクロム、モリブデン、タングステン、タンタル、ニオブの群及びそれらの合金もしくは複合材料から成る高融点金属の基体とシリサイド又はアルミナイドから成る酸化保護層に関する。

高融点金属は極大温度までその強度を保持する特性を有する。しかし問題となるのは、それらの金属及び合金が400℃以上の高温の空気又は他の酸化媒体に曝された場合、酸化に対する抵抗力が極く僅かであることである。

この著しい易酸化性を改善するために高融点金属の表面に適当な保護層を備えることは公知である。多くの用途に対してはシリサイド又はアルミナイドから成る被覆を施すことが有効であることが判明している。米国特許第3540863号明細書にはCrFe-シリサイド層がニオブ又はニオブベース合金から成る母材の酸化保護層として例えば記載されている。

この種の被覆は被着後拡散焼き鈍し処理により融解される。この過融解は、今日主として専ら含水被覆もしくはプラズマジェットにより施されるこれらのシリサイド層又はアルミナイド層の場合、層の成分を均質化し、酸素の透過に対し層に必要な遮蔽を形成するための不可避の前提条件である。

この拡散焼き鈍し処理により層の組成は母材の溶解及び被覆内への母材成分の組込みにより改変され、融解されていない母材との界面に単数又は複数の金属間相の層を有する多相及び多層の酸化保護層が形成され、金属間相の層は一般的定説によれば接着材として酸化保護層の層の接着に効力を発揮する。

その場合の欠点は一方では母材の成分の溶解が酸化保護層の機能に肯定的或いは否定的影響を及ぼすかどうかは別にして必然的に生じることであり、また他方では母材の成分を酸化保護層に移行する拡散プロセスが被覆された基体の規定通りの高温使用中に更に進行することである。酸化層内におけるこれらのプロセスは、層の化学的及び物理的挙動を変え、その寿命及び母材との結合を絶えず劣化させるので、いずれにせよ望ましいものではない。

欧州特許出願公開第0304176号明細書には、例えばクロム20%、鉄2

0%残りケイ素の組成の溶融シリサイド層から成る酸化保護層を備えた高融点金属から成る素材が記載されている。被層素材の使用時の熱負荷能力を高めるために、酸化保護層に熱障壁の機能を果たすセラミックス外層が設けられる。

しかしこの種の措置は使用中に母材と酸化保護層との間の制御できない融解過程を阻止するほどの効力をもたない。

酸化保護層を有し母材と酸化保護層との間に反応遮断層を有する素材も公知である。しかしこの種の層構造物は実際には例えば英国特許第1195349号明細書に記載されているように極めて特殊な使用分野（例えばガラス産業）においてのみ、またその分野でも全く特殊な用途のみ及び金属又は白金の群の合金から成る酸化素材層と組み合わせて使用されるに過ぎない。

従って本発明の課題は、高融点金属の基体とシリサイド及びアルミナイドの酸化保護層から成り、その際層はその使用に関して母材の組成とは関係なく最適化されている素材を提供することにある。同時にこのような素材では被覆部材の製造中及び使用中に母材の酸化保護層内への、又はその逆の制御できない溶融過程を排除できるようにしなければならない。

この課題は本発明により、基体と酸化保護層との間に反応遮断層を配置し、酸化保護層が全量で2~35原子%のモリブデン、ニオブ、タンタル及びハフニウムの群からの単数又は複数の金属と合金化されることにより達成される。

即ち本発明は、処理技術及び使用に基づき設定され温度により変動する濃度において母材からの高融点金属の必然的な組込みを反応遮断層の設置により阻止し、その代わりにしかしそれぞれ最適化された濃度の高融点金属を目的通りに酸化保護層に組み込み、それにより依然としてこれらの金属の酸化層における利点を保持し、同時に製造及び使用中の母材からこれらの金属の制御不能の溶解及び拡散を確実に阻止する全く新規な方法をとるものである。

このようにして一方では母材及び製造プロセスにより影響を蒙らない酸化保護層の組成を達成することができ、また他方では変動する温度負荷中でも、極めて長期間にわたって温度が一定である場合でも、酸化保護層の組成の持続的及び周期的変化を阻止することができる。

特に有効な酸化保護層の厚さを減少する作用をする母材と酸化保護層との移行帯域の脆性の金属間相が使用中に制限されずに絶えず形成されることも阻止される。しばしば耐用期間の減少の原因となる母材と酸化保護層の結合の問題となる脆弱化もそれにより長期的に阻止される。

層成分が母材と反応するのを阻止し、母材中に層成分が拡散転移するのを阻止することにより、比較的薄い保護層で著しく長い耐用期間を結合帯域における層体系の変わらない特性と共に達成することができる。

シリサイドとは特に少なくとも60原子%のケイ素及び5~40原子%のCr、Fe、Ti、Zr、Hf、B及びCの群からの単数又は複数の元素を有するシリコンをベースとする合金のことであり、アルミナイドとは特に少なくとも60原子%のアルミニウム及び5~40原子%のSi、Cr、Ti、Zr、Hf、Pt、B及びCの群からの単数又は複数の元素を有するアルミニウムをベースとする合金のことである。

本発明により酸化保護層に配合される単数もしくは複数の金属の選択は、スケール係数の低減だけでなく、定常的又は周期的温度負荷に関する使用条件によって決められる。そのときの基体の熱膨張係数も選択に際して考慮される。

一般に母材、反応遮断層及び酸化保護層の熱膨張係数の最適化はそのときの複合素材の温度変動耐性を著しく高める。

用途に応じて主に基体を構成する金属との合金化（例えばニオブ又はニオブベース合金から成る基体におけるニオブと合金化されたSiCrFe酸化層）、或いはまた他の金属との合金化（例えばニオブ又はニオブベース合金から成る基体におけるモリブデンと合金化されたSiCrFe層）は最高の使用時耐用期間をもたらす。

本発明により達成される重要な利点は、利用者がもはや単に従来技術により酸化保護層と完全に規定された分量の母材と自動的に形成される合金形成に制限されるものではなく、酸化保護層をそのときどきの特殊な使用条件を考慮して自由に選択可能な合金分量で最適化することができることにある。

反応遮断層としては特に Y_2O_3 、 HfO_2 、 ZrO_2 、 La_2O_3 、 TiO_2 、 Al_2O_3 のような酸化物層であっても、しかしまた HfC 、 TaC 、 NbC 又はM

O_2C もしくは TiN 、 HfN 又は ZrN のような炭化物又は窒化物層も適している。この場合層体系、層厚並びに被覆法の選択は、一方では保護すべき成分の材料及び寸法により、他方では使用条件により決められる。

本発明思想を効果的に適用するための基本的前提条件は、従来技術の酸化保護層系に特徴的な熱循環可能性を、反応遮断層により使用に関係なく低減することにある。従って母材と遮断層の熱膨張係数の最適化に注意しなければならない。また例えば熱的に噴射された層中に通常存在するような残気孔の存在及びそれにより惹起される反応遮断層の擬塑性は結果として結合挙動に有利に作用する。反応遮断層の層厚は一般的に完全な気密層では $5\sim 20\ \mu\text{m}$ であり、又は残気孔層では $20\ \mu\text{m}\sim 100\ \mu\text{m}$ である。

基本的には例えば化学的蒸着、物理的蒸着又は粉末のプラズマジェットのような全ての公知の被覆法が反応遮断層の析出に考えられる。特に熱循環可能性に関して有効なものは例えば HfO_2 又は ZrO_2 の常圧プラズマジェットである。しかし反応遮断層は、予め析出された成分(例えば炭素)を母材と反応させることにより(例えば炭化物として)又は反応性気相(例えば CH_x 、 N_2)との反応により母材の炭化物又は窒化物として形成される。酸化保護層自体は同様にそのために通常一般的な全ての被覆法(但しパック浸炭法を除いて)で析出可能である。反応遮断層及び酸化保護層を直接相前後する作業工程で熱噴射すると処理技術的に有利である。

酸化保護層に全量で $15\sim 25$ 原子%のモリブデン、ニオブ、タンタル及びハフニウムの群からの単数又は複数の金属を配合すると特に有利である。

基体がタンタル又はニオブもしくはそれらの合金又は複合材料から成る場合には、 $15\sim 25$ 原子%のモリブデンを配合されているシリサイド又はアルミナイドから成る酸化保護層が特に有利である。

反応遮断層には特に酸化層及び全く特別な形では酸化ジルコニウム層又は酸化ハフニウム層が特に有利であることが判明している。これらの反応遮断層の被着に特に有利な方法として常圧プラズマジェットが有効である。

本発明を製造実施例に基づき以下に詳述する。

例

ニオブベース合金から成る棒状検体Nb10W2.5Zrを常圧プラズマジェットによりHfO₂から成る厚さ約50 μ mの反応遮断層で全側面を被覆した。引続いての加工工程で同様に常圧プラズマジェットによりこの反応遮断層上に改質シリサイド層(Si15Cr15Fe20Mo)を析出した。こうして得られたシリサイド層を引続き1250 $^{\circ}$ Cで真空中で過熔融した(保持時間15分)。参照例として同様の方法で反応遮断層なしの検体を製造した。引続いての酸化テスト(1300 $^{\circ}$ C、保持時間30分、200 $^{\circ}$ C~保持温度で40サイクル)でモリブデンと合金化されたシリサイド層及び反応遮断層を有する検体は1.4mg/cm²の比重量増加率を示した。反応遮断層なしの検体の測定参照値は3.2mg/cm²であった。差を調べるために製造された層物質中に10%のMoを有する検体(但し反応遮断層なし)は最初は標準検体に比べて同様に改善された酸化挙動を示したが、しかし15サイクル以降は標準検体の重量増加曲線に急速に近づいた。

別の酸化テストにおいて空气中で一定の温度負荷のもとに長時間挙動を検査した。500時間1300 $^{\circ}$ Cで時効硬化した後行われた金属組織分析は、本発明による保護層の中ではこのテスト中に形成された不動態化酸化物カバー層が反応遮断層なしの検体の場合よりも著しく均質であり、極めて僅かな粗表面性を示した。

500時間のテスト期間後本来100 μ mの厚さのシリサイド層から55 μ mが不動態化酸化物層の更なる成長に対する犠牲材として得られた。反応遮断層なしの検体では1つには同じ条件で不規則な不動態化層の結果として、また1つにはニオブベースシリサイドに対するシリコン、また若干量のクロム及び鉄の反応の結果として犠牲層の残層厚は25 μ mに減少した。各成分の寿命の判定によってこの結果は本発明により被覆された検体の耐用期間が100%以上の成果を挙げたことを意味する。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		International Application No. PCT/AT 97/00251
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C23C28/00 C23C28/02 C23C4/02 C23C14/02 C23C16/02		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C23C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 92, no. 24, 16 June 1980 Columbus, Ohio, US; abstract no. 202120, PROKOSHKIN, D. A. ET AL: "Plasma coatings made from molybdenum disilicide for niobium and its alloys" XP002061534 see abstract & ZASHCH. POKRYTIYA, TR. VSES. SOVESHCH. ZHAROSTOIKIM POKRYTIYAM, 8TH (1979), MEETING DATE 1977, 108-11. EDITOR(S): BORISENKO, A. I. PUBLISHER: IZD. NAUKA, LENINGRAD. OTD., LENINGRAD, USSR. CODEN: 42XWAB, 1979, -/-	1,7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents:		
<p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>		<p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>*Z* document member of the same patent family</p>
Date of the actual completion of the international search 6 April 1998		Date of mailing of the international search report 23/04/1998
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 5018 Patentplan 2 NL - 2260 HW Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 051 epo rl. Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Elsen, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/AT 97/00251

G.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 223 104 A (DEUTSCHE FORSCHUNGS-UND VERSUCHSANSTALT FUR LUFT-UND RAUMFAHRT) 27 May 1987 see claims 1,5,8-10	1,4,7
Y	E.M. PASSMORE, J.E. BOYD, B.S. LEMENT: "selection of diffusion barriers for use in protective coating systems for tungsten and molybdenum" METALLURGICAL SOCIETY CONFERENCES, vol. 30, 1966, LONDON, GB, pages 681-692, XP002061533 see page 681, paragraph 2 - page 683	1,4,7
A	GB 1 043 579 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 21 September 1966 see claims 1,2,12-14	1
A	EP 0 199 307 A (IBM) 29 October 1986 see claim 1	1
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8008 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M13, AN 80-14023C XP002061535 & JP 55 006 426 A (SUWA SEIKOSHA KK), 17 January 1980 see abstract	1
A	US 2 683 305 A (CLAUS G. GOETZEL) 13 July 1954	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent/family members

Inte. Jorval Application No

PCT/AT 97/00251

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 223104 A	27-05-87	DE 3538390 A	30-04-87
GB 1043579 A		NONE	
EP 199307 A	29-10-86	US 4603056 A	29-07-86
		CA 1260334 A	26-09-89
		JP 1417581 C	22-12-87
		JP 61250171 A	07-11-86
		JP 62024503 B	28-05-87
US 2683305 A	13-07-54	NONE	

フロントページの続き

(72)発明者 レートハンマー、ベーター
オーストリア国 アー6600 ロイッテ
キルヒヴェーク 20